

УДК 546.56, 546.60, 546.86.2

СИСТЕМА  $\text{Cu}_2\text{S-EuS}$ 

С.Т.Байрамова

*Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана  
e-mail: itpcht@lan.ab.az*

*Построена T-X проекция диаграммы состояния системы  $\text{Cu}_2\text{S-EuS}$ . В системе образуются перитектически плавящиеся соединения состава  $\text{EuCu}_4\text{S}_3$ , кристаллизующиеся в ромбической сингонии ( $a=10.74$ ,  $b=4.02$ ,  $c=13.20$  Å),  $T_{\text{пл}}=1020$  К, и  $\text{EuCu}_2\text{S}_2$  кристаллизующиеся в тетрагональной сингонии ( $a=3.86$ ,  $c=12.58$  Å),  $T_{\text{пл}}=1125$  К; эвтектика образуется между  $\text{Cu}_2\text{S}$  и  $\text{EuCu}_4\text{S}_3$  при 20 мол.%  $\text{EuS}$  и 950 К.*

**Ключевые слова:** *моносulfид, sulfиды, дифрактограммы, перитектически плавящиеся соединения, эвтектика, ромбической сингонии.*

Исходные sulfиды изучаемой системы  $\text{Cu}_2\text{S-EuS}$  достаточно подробно изучены в литературе [1–4].  $\text{Cu}_2\text{S}$  плавится конгруэнтно при 1400 К и образует три модификации [2]. Полусернистая медь  $\text{Cu}_2\text{S}$  - кристаллическое вещество свинцово-серого цвета с голубым оттенком. Моносulfид европия  $\text{EuS}$  плавится конгруэнтно при 2200 К [5], а по данным [6] температура плавления равна 2800 К. Кристаллизуется  $\text{EuS}$  в кубической сингонии с периодом решетки  $a=5.97$  Å [2].

Целью настоящей работы является изучение фазообразования в системе  $\text{Cu}_2\text{S-EuS}$ .  $\text{Cu}_2\text{S}$  синтезирован из  $\text{Cu}$  ос.ч. 11-4 и серы, марки осч 16-5 в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах по методике

[7].  $\text{EuS}$ ,  $a=5.96$  Å получен из элементов по методике, указанной в [8].

Состав шихты рассчитывали исходя из массы исходных компонентов  $\text{Cu}_2\text{S}$  и  $\text{EuS}$ , содержание которых в образцах в процессе их термообработки не изменялся. Сплавы синтезировали в вакуумированных до 0.133 Па в запаянных кварцевых ампулах.

Условия проведения дифференциального термического (ДТА), микроструктурного (МСА) анализов и измерения микротвердости описаны ранее в [9].

Дифрактограммы порошка снимали на приборе ДРОН-2 в  $\text{CuK}_\alpha$ -фильтрованном излучении (Ni-фильтр). Параметры решетки определяли с точностью  $\pm 0.001$  Å

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам исследования построена диаграмма состояния системы  $\text{Cu}_2\text{S-EuS}$ , представленная на рис. 1. Как видно, в системе протекает достаточно сложное химическое взаимодействие, приводящее к образованию перитектически плавящихся фаз  $\text{EuCu}_2\text{S}_2$ ,  $\text{EuCu}_4\text{S}_3$  и эвтектики между фазами  $\text{Cu}_2\text{S}$  и  $\text{EuS}$ .

Гомогенные образцы фаз  $\text{EuCu}_2\text{S}_2$  и  $\text{EuCu}_4\text{S}_3$  получены только после их медленной кристаллизации из расплава (скорость охлаждения 1-2 град/мин) с последующим обжигом соответственно при 950-725 и 980-900 К. Расчет рентгенограмм  $\text{EuCu}_4\text{S}_3$  показал, что оно изоструктурно с

$\text{BaCu}_4\text{S}_3$  [10] и кристаллизуется в ромбической сингонии с периодами элементарной ячейки  $a=10.74$ ,  $b=4.02$ ,  $c=13.20$  Å. Дифрактограммы  $\text{EuCu}_2\text{S}_2$  идентифицировали в тетрагональной сингонии:  $a=3.86$ ,  $c=12.58$  Å.

Тройные фазы  $\text{EuCu}_2\text{S}_2$  и  $\text{EuCu}_4\text{S}_3$  образуются по перитектической реакции  $\text{ж} + \text{EuS} \leftrightarrow \text{EuCu}_2\text{S}_2$  и  $\text{ж} + \text{EuCu}_2\text{S}_2 \leftrightarrow \text{EuCu}_4\text{S}_3$  и плавятся при 1125 и 1020 К соответственно. О перитектическом характере плавления фаз при изменении химического состава образца свидетельствуют данные МСА и РФА для отожженных и закаленных образцов.

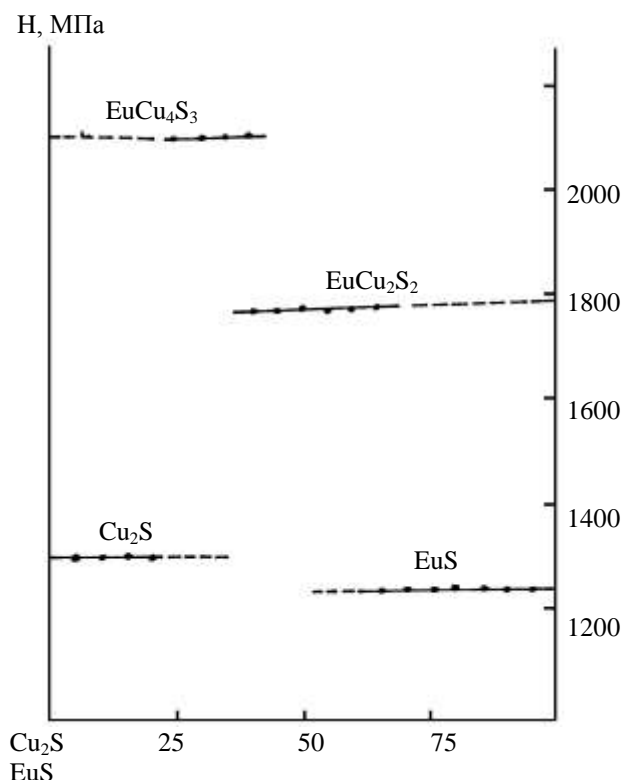
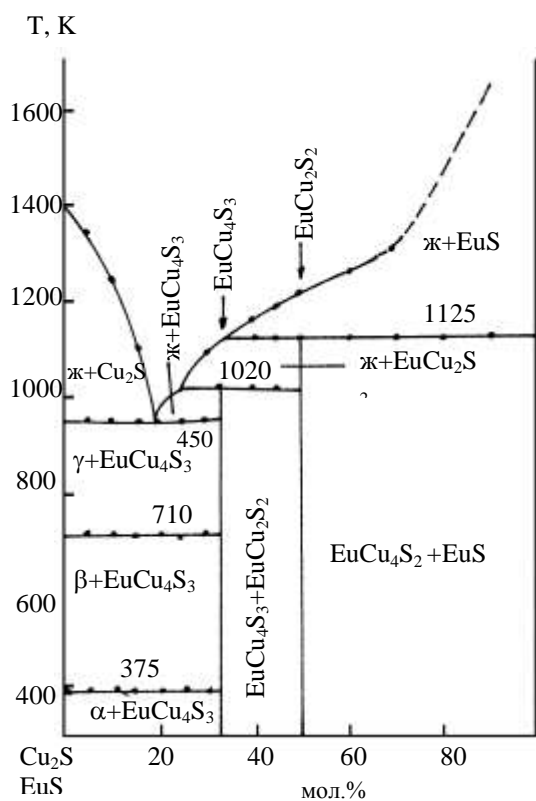


Рис. 1. Диаграмма состояния системы  $\text{Cu}_2\text{S-EuS}$       Рис. 2. Ликвидус системы  $\text{Cu}_2\text{S-EuS}$ .

Образцы, содержащие 33.3 мол.%  $\text{EuS}$  и закаленные от 1050 К и более высоких температур, трехфазны и содержат бледно-сиреневые зерна фазы  $\text{EuCu}_2\text{S}_2$  с микротвердостью  $H=1780$  МПа, желтой окраски зерна фазы  $\text{EuCu}_4\text{S}_3$  с микротвердостью  $H=2100$  МПа и эвтектики между  $\text{Cu}_2\text{S}$  ( $H=1300$  МПа) и фазой  $\text{EuCu}_4\text{S}_3$ .

Образец, содержащий 50 мол.%  $\text{EuS}$  и закаленный при 1150 К, содержит также темно-серые фазы  $\text{EuS}$  с микротвердостью  $H=1240$  МПа (рис.2). По данным микроструктурного анализа, эвтектика между  $\text{Cu}_2\text{S}$  и  $\text{EuCu}_4\text{S}_3$  содержит 20 мол.%  $\text{EuS}$ , что хорошо согласуется с положением ветвей линии ликвидуса.

Ликвидус системы  $\text{Cu}_2\text{S-EuS}$  состоит из линий первичной кристаллизации фаз  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{EuCu}_4\text{S}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{Cu}_2\text{S}_2$  и  $\text{EuS}$ .

В системе не замечено заметной области растворимости на основе исходных сульфидов и тройных фаз, что хорошо коррелирует со значительной разницей в ионных радиусах элементов  $r_{\text{Cu}^{+}}=0.98$  Å,  $r_{\text{Eu}^{+2}}=1.15$  Å. Параметры фаз  $\text{EuCu}_4\text{S}_3$  и  $\text{EuCu}_2\text{S}_2$ , найденные при их равновесии с сопряженными фазами, в пределах ошибки измерения, что свидетельствует об отсутствии заметной взаимной растворимости.

Таким образом, впервые изучены фазовые равновесия в системе  $\text{Cu}_2\text{S-EuS}$  и построена его диаграмма состояния. Установлено образование двух промежуточных фаз ( $\text{EuCu}_4\text{S}_3$ ,  $\text{EuCu}_2\text{S}_2$ ), плавящихся incongruently.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Голубков А.В., Гончарова Е.В., Жузе В.П. и др. Физические свой-

ства халькогенидов редкоземельных элементов. Л.: Наука. 1973. 304 с.

2. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. М.: Металлургия. 1972. 304 с.
3. Massalski T.V. Binary alloy phase diagrams. V.1-2. Ann. Soc. Met. Pergamon. Press. 1986. 1124 p.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3-х томах /Под ред. Н.П.Лякишева. М.: Машиностроение. 1997. 1024 с.
5. Садовская О.А. Автореф. дисс. ...канд.хим.наук. М.: ИОНХ. 1970. 22 с.
6. Ярембаш Б.И., Елисеев А.А. Халькогениды редкоземельных элементов. М.: Наука. 1975. 260 с.
7. Горбачев В.В. Полупроводниковые соединения  $\text{A}_2\text{B}$ . М.: Наука. 1980. 193 с.
8. Алиев О.М., Рустамов П.Г., Наджафов Н.И. Получение моносульфидов самария, европия и иттербия. В сб.: Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов. Новосибирск: Наука, 1979. С. 171-172.
9. Алиева Р.А., Байрамова С.Т., Алиев О.М. // Химические проблемы. 2008. №2. С. 120.
10. Андреев О.В., Паршуков Н.Н. Система  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{BaS}$  //ЖНХ. 1991. Т.36. №8. С. 2106-2107.

### ***$\text{Cu}_2\text{S}-\text{EuS}$ SİSTEMİ***

***S.T.Bayramova***

*$\text{Cu}_2\text{S}-\text{EuS}$  sisteminin T-X diaqramını qurulmuş, tərkibləri  $\text{EuCu}_4\text{S}_3$  və  $\text{EuCu}_2\text{S}_2$  birləşmələrin əmələ gəlməsi müəyyən edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki,  $\text{EuCu}_4\text{S}_3$  1020 K-də peritektik reaksiya ilə əmələ gəlir və rombik sinqoniyada ( $a=10.74$ ,  $b=4.02$ ,  $c=13.20 \text{ \AA}$ ),  $\text{EuCu}_2\text{S}_2$  isə tetraqonal sinqoniyada ( $a=3.86$ ,  $c=12.58 \text{ \AA}$ ) kristallaşır və 1125 K-də inkongruent əriyir.  $\text{Cu}_2\text{S}$  və  $\text{EuCu}_4\text{S}_3$  arasında eftektika əmələ gəlir. Onun koordinatları 20 mol.%  $\text{EuS}$  və  $T=950\text{K}$ -dir.*

### ***THE $\text{Cu}_2\text{S}-\text{EuS}$ SYSTEM***

***S.T.Bayramova***

*T-X projection of the diagram of  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{EuS}$  system state has been built. There are formed peritectically melting compounds of  $\text{EuCu}_4\text{S}_3$  being crystallized in rhombic syngony ( $a=10.74$ ,  $b=4.02$ ,  $c=13.20 \text{ \AA}$ ),  $T=1020 \text{ K}$  and  $\text{EuCu}_2\text{S}_2$  in tetragonal syngony ( $a=3.86$ ,  $c=12.58 \text{ \AA}$ ),  $T=1125 \text{ K}$ . Eutectics is formed between  $\text{Cu}_2\text{S}$  and  $\text{EuCu}_4\text{S}_3$  at 20 mol%  $\text{EuS}$  and 950 K.*